

XP-002210698

AN - 1989-330337 [45]

A - [001] 014 04- 08- 10- 141 15- 308 309 443 477 506 509 532 536 575 596
597 602 658 659 722 723 725

AP - JP19880076795 19880330 JP19880076795 19880330; [Previous Publ.
J01248158]

CPY - MATU

DC - A89 E32 G08 P84 S06

DR - 1520-U 1520-U

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G5/14

KS - 0011 0183 0231 1283 2215 2551 2572 2654 2661 2718 2726 2808

MC - A12-L05D E35-C G06-A07 G06-F06 G06-F07
- S06-A01B

M3 - [01] A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M903 M904 M910 Q346 R042; R01520-U; 1704-X 1724-X 1711-X 1714-X 8929-0
1327-U 0502-U

PA - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

PN - JP1248158 A 19891003 DW198945 012pp

- JP2605789B2 B2 19970430 DW199722 G03G5/14 009pp

PR - JP19880076795 19880330

XA - C1989-146659

XIC - G03G-005/14

XP - N1989-251270

AB - J01248158 Photoreceptor has electrically conductive layer including at
least zinc oxide whisker, between base and photosensitive layer.

Photoreceptor is composed of plastic electrically conductive base
filled with at least zinc oxide whisker, and photosensitive layer.

- Photoreceptor has electrically conductive layer including at least
zinc oxide whisker and intermediate layer, between base and
photosensitive layer.

- Zinc oxide whisker is composed of core portion, and stylus-shaped
crystal extending to different four-axial directions from core
portion. Intermediate layer is composed of polyamide resin.

- USE/ADVANTAGE - Electrically conductive layer having stable
electrically conductive property can be obtd. through zinc oxide
whisker of stylus-shaped crystal extending to different four-axial
directions from core portion, even when electrically conductive layer
has thickness enough for covering the unevenness, scratching and other
defects of the base, and electrically conductive layer can be stably
used without affected by change of environmental condition.(5/6)

CN - R01520-U

DRL - 1704-X 1724-X 1711-X 1714-X 8929-0 1327-U 0502-U

IW - PHOTORECEIVER ELECTROPHOTOGRAPHIC ELECTRIC CONDUCTING LAYER ZINC OXIDE
WHISKER

IKW - PHOTORECEIVER ELECTROPHOTOGRAPHIC ELECTRIC CONDUCTING LAYER ZINC OXIDE
WHISKER

NC - 001

OPD - 1988-03-30

ORD - 1989-10-03

PAW - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

Photoreceptor for electrophotography - having electrically conductive

⑫ 公開特許公報(A)

平1-248158

⑤ Int. Cl. *

G 03 G 5/14
5/10
5/14

識別記号

1 0 2
1 0 1

庁内整理番号

Z-6956-2H
A-6956-2H
E-6956-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)10月3日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-76795

⑰ 出 願 昭63(1988)3月30日

⑱ 発 明 者 中 谷 芳 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 芳 中 寛 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 朝 倉 栄 三 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中 尾 敏 男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

電子写真感光体

2、特許請求の範囲

- (1) 支持体と感光層の間に少なくとも酸化亜鉛ホイスカを含む導電層を有することを特徴とする電子写真感光体。
- (2) 少なくとも酸化亜鉛ホイスカを充填したプラスチック製導電性支持体と感光層からなることを特徴とする電子写真感光体。
- (3) 支持体と感光層の間に少なくとも酸化亜鉛ホイスカを含む導電層と中間層を有することを特徴とする電子写真感光体。
- (4) 酸化亜鉛ホイスカが核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶であることを特徴とする請求項第(1)項、第(2)項または第(3)項のいずれかに記載の電子写真感光体。
- (5) 中間層がポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項第(3)項記載の電子写真感光体。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真感光体に関するもので、さらに詳しくは改良された導電層または導電性支持体を有する電子写真感光体に関するものである。

従来の技術

電子写真感光体の基本的な構成は、支持体上に感光層を有するもので、支持体の形状としてシート状より円筒状が多いのは、継ぎ目がない為に、電子写真プロセスの帯電、露光、現像、定着、除電の連続的な繰り返し適用に有利であるからである。

近年、レーザービームを用いた電子写真プリンタの開発が目覚ましく、レーザービームプリンタに用いられる電子写真感光体としては、セレン、硫化カドミウム、アモルファスシリコンなどの無機感光体やポリビニルカルバゾール、オキサジアゾール、フタロシアニン等の有機感光体を用いられている。

また、レーザービームとしては、アルゴン、ヘリウム-ネオンなどのガスレーザーが用いられて

きたが、小型、軽量、低価格化を実現する為に半導体レーザーが用いられるようになった。しかし、半導体レーザーの波長が700~850nmの近赤外領域の為に、前記感光体は前記波長領域において、光感度が低く、実用上望ましくなかった。そこで、いくつかの増感方法が提案されているが、最も効果的な方法として電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型の感光層にすることが知られている。

電荷発生層は、露光量の大部分が電荷発生層で吸収されて多くのキャリアが生成すること、発生したキャリアを再結合や捕獲されることなく、電荷輸送層に注入させる必要がある為に薄膜が望ましい。

そして、複写スピードや解像度、半導体レーザーの寿命などの点から露光された電位の低い部分にトナーを付着させる反転現像方式が主流になっている。しかしながら、半導体レーザーを光源に用いた場合、文字などのライン画像では問題にならないが、ハーフトーンのベタ画像の場合に干渉

縞が現れる。この原因は、電荷発生層が前述のように薄膜の為に、この層で吸収されるべき光がすべて吸収されずに支持体表面で反射し、この反射光と感光層表面での反射光とが干渉することによって生じる。

ところで、支持体材料が紙やプラスチック等の絶縁性材料の場合、電荷をすみやかに逃がす為に導電性の被膜を支持体上に形成する必要がある。また、支持体がアルミニウム、銅、亜鉛、錫、ステンレス鋼、真ちゅう、クロム等の金属の場合、導電性の被膜を形成する必要はないが、感光層の電氣的破壊や導電性支持体上の凹凸、傷、欠陥等によって通常の現像方式の場合には、画像上ベタ黒で白ボチとなって現われ、反転現像方式の場合には、画像上ベタ白で黒ボチとなって現われる為に大きな問題である。

そこで、これらの問題点を解決する為に、支持体と感光層の間に樹脂層を設けるのが有効である。この樹脂層は、電氣的に十分低い抵抗層でなければならない、導電性を有する樹脂層が望ましく、通

常、導電層と呼ばれている。導電層は、この上に形成する塗液の溶剤に侵されない必要があり、カチオン性、アニオン性、ノニオン性の電解質や4級アンモニウム塩、スルホン酸塩等の高分子電解質等をポリビニルアルコール、エチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等の親水性樹脂や親アルコール性樹脂に添加する方法が知られており(例えば、特公昭56-54631号公報、特公昭58-1772号公報、特開昭57-138990号公報、特開昭59-121343号公報等)、支持体の凹凸、傷、欠陥の程度にもよるが、薄膜の場合には効果がなく、5μm以上の被膜が必要である。しかしながら、導電層に要求される特性としては、電気抵抗が使用環境の変化、特に温度変化によって影響を受けないことも大切である。これらのイオン伝導に基づく導電層を用いると、冬場の10℃/20%の低湿度下では、電気抵抗が上昇し、通常の現像方式の場合にはかぶりを生じ、反転現像方式の場合には画像濃度の低下を招くことになる。また逆に、梅雨場の30℃/80%の

高湿度下では電気抵抗が低下し、支持体からの電荷注入が生じやすくなり、通常の現像方式の場合には、画像上ベタ黒で白ボチとなって現われ、反転現像方式の場合には、画像上ベタ白で黒ボチとなって現われる。

そこで、環境依存性がなく、膜厚を厚くしても電気抵抗が高くならず、かつ干渉縞ができない導電層として、金属蒸着膜、金属メッキ、金属箔を巻きつける方法(例えば特開昭55-124152号公報)、ニッケル、銅、銀、アルミニウム等の金属粉末をバインダー樹脂に分散させる方法(例えば特開昭56-158339号公報)、カーボンブラックをバインダー樹脂に分散させる方法(例えば、特開昭50-25303号公報、特開昭52-113735号公報)、 Al 、 In をドーブした ZnO 、 Ta をドーブした TiO_2 、 Sb 、 Nb をドーブした SnO_2 等、 ZnO 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等、あるいはこれらの複合金属酸化物をバインダー樹脂に分散させる方法(例えば特開昭55

-146453号公報、特開昭56-143443号公報、特開昭58-217941号公報、特開昭59-84257号公報等)が提案されている。

また、カーボンやアルミニウム、銅、真ちゅう、ステンレス鋼、亜鉛等の金属ファイバーを紙やプラスチック等の絶縁性材料に充填した導電性支持体を用いる方法(例えば、特開昭56-66854号公報、特開昭59-15600号公報、特開昭59-97151号公報等)が提案されている。

金属蒸着膜をつける場合、パッチ方式になる上、支持体からのガスの発生、ピンホールのない膜厚を得るには長時間を要するなどの欠点を有している。

金属メッキによる方法の場合は、プライマー処理を必要とし、メッキ液の維持、管理が困難であるという欠点を有している。

金属箔を巻きつける場合は、接合面ができないようにエンドレスの金属箔を用いて、精度よく巻きつけるのが困難であるという欠点を有している。

ニッケル、銅、銀、アルミニウム等の金属粉体

や Al 、 In をドーブした ZnO 、 Ta をドーブした TiO_2 、 Sb 、 Nb をドーブした SnO_2 等、 ZnO 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO_2 、

Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等、あるいはこれらの複合金属酸化物等をバインダー樹脂に分散させた場合は、環境依存性には優れた導電層が得られる。しかしながら、前記金属粉体や金属酸化物は塗液中のバインダー樹脂及び溶剤に不溶で、かつ形状が塊状で電子伝導に基づく導電性の為に多量に添加しないと局部的に抵抗の異なる箇所ができ、安定した導電層が得られないこと、比重が3~8と大きいので塗液中に分散させたときに沈降しやすい為に作業性が悪く安定した導電層が得られないなどの欠点を有している。

カーボンを充填した場合には、フリーキャリアを感光層に注入する性質があること、多量に添加しないと局部的に抵抗の異なる箇所ができ、安定した導電層が得られないこと、屈曲性が高く作業性が困難である等の欠点がある。

金属ファイバーを充填した場合には、長さ方向

の機械的強度、撓動性、導電性に優れているが、直径方向、すなわち、膜厚方向に対しては多量に添加しないと安定した機械的強度、撓動性、導電性が得られず、接着性は多量に添加してもほとんど向上しないなどの欠点を有している。

ところで、ホイスカとはヒゲ状単結晶で、長さが平均直径の数倍以上の単結晶のものをさし、チタン酸カリウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の直線繊維状のホイスカは知られており、これらに導電性を付与したものも市販されている。この中でチタン酸カリウムのホイスカを充填したプラスチックを導電性支持体を用いる方法が特開昭59-97152号公報に提案されているが、金属ファイバーと同様に直線繊維状のホイスカの為に、長さ方向の機械的強度、導電性に優れているが、直径方向、すなわち、膜厚方向に対しては多量に添加しないと安定した機械的強度、導電性が得られず、接着性は多量に添加してもほとんど向上しない。

発明が解決しようとする課題

したがって、電子写真感光体の導電層に求められる課題は、支持体の凹凸、キズ、欠陥等をカバーできる膜厚にしても、電気抵抗が高くなり、かつ、温度、湿度等の使用環境の変化に対しても安定である必要がある。

課題を解決するための手段

前記課題を解決する為の電子写真感光体は支持体と感光層の間に少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層を有する電子写真感光体である。また、少なくとも酸化亜鉛ホイスカを充填したプラスチック製導電性支持体と感光層からなる電子写真感光体である。

さらに、支持体と感光層の間に少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層と中間層を有する電子写真感光体である。

作用

この技術的手段による作用は、次のようになる。すなわち、支持体と感光層の間に少なくとも核部

と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層を設けることによって、支持体の凹凸、キズ、欠陥等をカバーできる膜厚にしても核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを介して安定した導電性を有する導電層が得られ、かつ、導電性が電子伝導に基づくので、使用環境の変化に対しても安定した導電層が得られる。

また、プラスチックに少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを充填することによって得られる導電性支持体は、支持体としての強度、寸法安定性、衝撃性等を十分に満足しており、金属製支持体の場合には必要な表面研磨を省略できるので安価な上、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶のホイスカを介して安定した導電性を有する導電性支持体を得られ、かつ、導電性が電子伝導に基づくので、使用環境の変化に対しても安定した導電層が得られる。

さらに、核部と核部から異なる4軸方向に伸び

た針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層と感光層の間に中間層を設けることによって、感光材料が核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカに起因する微細孔に埋没したり、突起によって感光層が不均一な層になったり、感光材料との相互作用等による電子写真特性への影響をなくすることができるので、より高信頼性、高寿命性を有する電子写真感光体を得られる。

実施例

以下、本発明の一実施例を詳細に説明するが、本発明は以下の一実施例に示す組合わせに限定されるものではない。

(実施例1)

第1図に、電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる負帯電機能分離型電子写真感光体の構成を示す。第1図において1は支持体である。支持体は、前述したように、例えば、アルミニウム、真ちゅう、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の導電性を有する金属、ポリエチレンテレフタレート出

脂、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂などの非導電性のプラスチック、硬質紙等をドラム状に成形するか、フィルムや箔にして用いることができ、本発明の電子写真感光体は平滑な導電層が得られるので、支持体表面が粗くても良いので、支持体を切削加工する必要がなく、支持体のコストを大幅に削減することができる。

第1図において、2は少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層である。

核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを分散させるバインダー樹脂としては、支持体に対する密着性に優れていること、分散性に優れていること、導電層の上に形成する感光層、保護層の塗液中の溶剤や層形成時の熱に侵されないなどの条件を満たす必要があり、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アクリルメタクリン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。導

電層の体積固有抵抗は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、作業性等も考慮すると、導電層中の含有量は $10 \sim 90 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $20 \sim 70 \text{ wt} \%$ が適している。

なお、 As 、 In 等の化合物を添加して ZnO を焼成するか、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを加熱水中に分散させた液に、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカと酸化数が不飽和な塩化第1錫、臭化第1錫、三塩化アンチモン、三硫化アンチモン等をアルコール、塩酸、アセトンなどに溶解させた溶液を加えた後、ろ過乾燥することによって、容易に低抵抗の核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを得ることができるので導電性でない顔料を併用添加することも可能である。それらの例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ、タルク、クレー等を挙げることができ、コストダウンに有効である。

また、従来のニッケル、銅、銀、アルミニウム

等の金属粉末、カーボンブラックやA₂, In, Sn, Sb等をドーブしたZnO、In, Sn等をドーブしたTiO₂、Sb, Nb等をドーブしたSnO₂、TiO₂等、あるいはこれらの混合物を併用添加すると、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカの間隙に充填され、より安定した導電性を有する導電層が得られる。導電層の分散には、ボールミル、振動ボールミル、サンドミルなどを用いて分散することができる。支持体がシート状の場合には、ブレードコーター、ワイヤーバーコーター、スクリーンコーターなどが適しており、支持体がドラム状の場合には浸漬塗工法が適している。

第1図において、感光層は、3の電荷発生層と4の電荷輸送層とからなる機能分離型で、電荷発生層3は、露光によってキャリアを発生する顔料や染料とバインダー樹脂で形成され、電荷輸送層4は、電荷を輸送する物質とバインダー樹脂で形成される。

電荷発生物質は、フタロシアニン系、アゾ系、

スクエアリリウム系、シアニン系、キノロン系、キノシアニン系、インジゴ系、ビスベンゾイミダゾール系、ペリレン系などの各種顔料や染料で、電荷輸送物質は、主鎖または側鎖にアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、イミノ基、イミド基などの電子供与性基を有する化合物、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどの多環芳香族化合物、またはそれを含む誘導体、インドール、オキサゾール、イソオキサゾール、カルバゾール、ピラゾリン、イミダゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾールなどの複素環化合物、またはそれを含む誘導体である。前記電荷発生物質、電荷輸送物質は一般的に低分子量で成膜性に乏しいので、成膜性のあるバインダー樹脂に溶解または分散させる必要がある。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性樹脂やメラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられる。電荷発生層の膜厚は1μm以

下、電荷輸送層の膜厚は10～25μmの範囲が最適である。

また、アモルファスシリコンからなる感光層はグロー放電、プラズマCVD等によって容易に得ることができ、その膜厚は、15～25μmの範囲が好ましい。まず、純度99.99%の純亜鉛線を、アーク放電方式による溶射法で空気中に溶射し、得られた金属亜鉛粉末1kgをイオン交換水500g中に投入し、乳鉢形攪拌機で20分間攪拌する。次に、温度26℃に保った水中に72時間放置後、150℃で30分間の乾燥を行ない、粉末表面の水分を除去する。次に、この粉末をアルミナ磁器製のつぼ中に入れ、これを1000℃に保たれた炉内に入れ、1時間の加熱処理を行なった。この結果、前記つぼ内の下層部には塊状の酸化亜鉛が生成され、上層部にはみかけ密度0.09で、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶部からなる酸化亜鉛ホイスカ結晶体が得られた。

このようにして得られた核部と核部から異なる

4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ粉末約6gを内径が6mmの絶縁性シリンダーに入れ、両側より白金電極で70kg/cm²の圧力で加圧しながら抵抗を測定すると50Ω・cmであった。

得られた核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ5重量部、アクリル樹脂（三菱レイヨン株式会社製商品名：ダイアナールHR-124）/メラミン樹脂（大日本インキ株式会社製商品名：スーパーベッカミンL121）=3/2の混合バインダー樹脂3重量部をキシレン/シクロヘキサノン/n-ブタノール=1/1/2の混合溶媒10重量部をボールミルの中に入れ、15時間分散させ、均一な分散状態の塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物を除く為に、5μmのフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液は、沈降や凝集がなく安定した塗液で作業性に優れており、トリクレンを用いた超音波洗浄を行ない、表面のゴミ、汚れを取り除いたφ60×338mmのアルミニウム製ドラム支持体1上に50mm/minの塗工速度で浸漬塗工を

行ない、150℃で60分硬化させ、20 μ mの導電層2を形成した。次に、電荷発生物質として、r型の無金属フタロシアニン4重量部とブチラール樹脂（積水化学工業株式会社製商品名：エスレックBH-3）3重量部とテトラヒドロフラン92重量部をボールミルの中にいれて12時間分散し、均一な分散状態の塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物、凝集物を取り除く為に5 μ mのフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液を用いて、導電層2を形成した上に、40mm/minの塗工速度で浸漬塗工を行ない、100℃で60分熱風乾燥させ、0.25 μ mの電荷発生層3を形成した。

さらに、電荷輸送物質として、1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン1重量部とバインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂（三菱化成工業株式会社製商品名：ノバレックス7030A）1重量部を塩化メチレン9重量部に溶解させた塗液を作成し、塗液

中のゴミ、異物を取り除く為に、1 μ mのフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液を電荷発生層3まで形成した支持体上に70mm/minの塗工速度で浸漬塗工を行ない、80℃で60分熱風乾燥させ、20 μ mの電荷輸送層4を形成した。

このようにして作成した電子写真感光体は、導電層を介して支持体と感光層の密着性に優れ、本実施例に示したフタロシアニン系やアゾ系顔料を分散させた感光層（電荷発生層）を形成する場合に特に有効であった。

次に、第5図に示す反転現像方式の電子写真複写機を用いて、特性を測定した。すなわち、第5図において、11は電子写真感光体でドラム形状である。この電子写真感光体の周囲には、負極性帯電器12、タングステンランプ、半導体レーザーなどの露光光源13、負極性トナーを有する現像器14、転写ガイド15、正極性帯電器16、転写ベルト17、クリーニングブレード18、除電光源19が配置され、転写されたトナー像を定

着する定着器20が設けられている。電子写真感光体11を矢印の方向に回転させ、まず負極性帯電器12により、電子写真感光体11を負極性に帯電させ、露光光源13により情報信号に応じた静電潜像を形成する。この負極性の静電潜像は負極性トナーを有する現像器14で現像され、可視像となり、転写ガイド15を通過して送られてきた複写用紙上に正極性帯電器16により転写される。転写された複写用紙は、転写ベルト17により、電子写真感光体11より順次分離され、定着器20により画像として定着される。転写後の電子写真感光体上に残ったトナーはクリーニングブレード18により回収され、除電光源19により残留電位が除去される電子写真複写機を用いて特性を測定した。また測定は温湿度がコントロールできる恒温室の中で、25℃/55%RHの通常の条件、10℃/20%RHの低湿度条件、30℃/80%RHの高湿度条件における電子写真感光体の帯電電位、残留電位による電位特性をトレック社製のModel 344の表面電位計を用いて、ベタ

白画像上における黒ボチ、画像濃度の低下の有無、干渉縞が生じないかどうかによって画像特性の評価を行なった。その結果を第1表に示す。

（以下 余 白）

第1表 電子写真感光体の特性測定結果

| | 測定環境条件 | 電位特性 | | 画像特性 (白ベタ画像) |
|------|-----------|-------|------|-----------------|
| | | 帯電電位 | 残留電位 | |
| 実施例1 | 25℃/55%RH | -700V | -40V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | -710V | -50V | 正常 |
| | 30℃/80%RH | -690V | -35V | 正常 |
| 実施例2 | 25℃/55%RH | +705V | +70V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | +705V | +85V | 正常 |
| | 30℃/80%RH | +690V | +60V | 正常 |
| 実施例3 | 25℃/55%RH | -700V | -50V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | -705V | -70V | 正常 |
| | 30℃/80%RH | -690V | -35V | 正常 |
| 実施例4 | 25℃/55%RH | -695V | -40V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | -700V | -50V | 正常 |
| | 30℃/80%RH | -700V | -35V | 正常 |

| | 測定環境条件 | 電位特性 | | 画像特性 (白ベタ画像) |
|------|-----------|-------|-------|-----------------|
| | | 帯電電位 | 残留電位 | |
| 比較例1 | 25℃/55%RH | -695V | -40V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | -710V | -75V | 画像濃度が低下 |
| | 30℃/80%RH | -690V | -35V | 正常 |
| 比較例2 | 25℃/55%RH | -710V | -30V | 正常 |
| | 10℃/20%RH | -715V | -140V | 画像濃度が低下 |
| | 30℃/80%RH | -620V | -25V | 黒ボチ発生 |

第1表より明らかなように、25℃/55%RH、10℃/20%RH、30℃/80%RHにおいて、電位特性、画像特性に優れた電子写真感光体が得られた。

(実施例2)

第2図に、実施例1の電荷発生層と電荷輸送層を逆に積層することによって、容易に得られる正帯電型分離型電子写真感光体の構成を示す。

第2図において、1は支持体、2は導電層、4は電荷輸送層、3は電荷発生層、5は保護層である。保護層5に通した樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性樹脂やメラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が好ましく、保護層の膜厚は薄すぎると耐クリーニング性、耐摩耗性に欠け、厚すぎると残留電位が高くなるので、1~10μmの範囲が最適である。まず、実施例1で得られた核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ500g

を90℃に保った水3000cc中に加え、攪拌しながらエタノール200ccに核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカと酸化数が不飽和な三塩化アンチモン10gを溶解させた溶液をゆっくり加えた後、ろ過、洗浄し、100℃で2時間乾燥させた。このようにして得られた粉末約6gを内径が6mmの絶縁性シリンドーに入れ、両側より白金電極で70kg/cm²の圧力で加圧しながら、抵抗を測定すると0.12Ω・cmであった。

得られた低抵抗化された核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ10重量部、レゾールタイプのフェノール樹脂(大日本インキ株式会社製商品名：ブライオーフェン5592、固形分55%)10重量部、メタノール/ノブタノール=1/1の混合溶媒10重量部を攪動ボールミルの中に入れて、20時間分散し、均一な分散状態の塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物を除く為に、10μmのフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液をトリク

レンを用いた超音波洗浄を行ない、表面のゴミ、汚れを取り除いた $\phi 60 \times 338$ mmのアルミニウム製ドラム支持体1上に 60 mm/min の塗工速度で浸漬塗工を行ない、 150°C で45分硬化させ、 $16 \mu\text{m}$ の導電層2を形成した。

次に、実施例1で使用した電荷輸送物質、1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-5-カルボキシアルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン12重量部、バインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂(バイエル株式会社製商品名:マクロホルN)10重量部を塩化メチレン19重量部に溶解させた塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物を取り除く為に、 $1 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液を導電層2を形成した支持体上に 50 mm/min の塗工速度で浸漬塗工を行ない、 80°C で60分熱風乾燥させ、 $22 \mu\text{m}$ の電荷輸送層4を形成した。さらに電荷発生物質として、 π 型の無金属フクロシアニン4重量部、バインダー樹脂としてアクリル樹脂(三菱レイヨン株式会社製商品名:ダイヤ

ナールHR-664)/メラミン樹脂(大日本インキ株式会社製商品名:スーパーベッカミンL145)=3/1の混合バインダー樹脂4重量部と2-ブタノール92重量部を攪動ボールミルの中に入れて15時間分散し、均一な分散状態の塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物、凝集物を取り除く為に、 $5 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液を用いて、電荷輸送層4まで形成した支持体上に、 30 mm/min の塗工速度で浸漬塗工を行ない、 100°C で60分硬化させ、 $0.21 \mu\text{m}$ の電荷発生層3を形成した。最後に、アクリル樹脂(三菱レイヨン株式会社製商品名:ダイヤナールHR-664)/メラミン樹脂(大日本インキ株式会社製商品名:スーパーベッカミンL145)=3/1の混合バインダー樹脂1重量部と2-ブタノール/トルエン=3/1の混合溶媒5重量部からなる塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物、凝集物を取り除く為に、 $1 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液を用いて、電荷発生層3まで形成した支持体上に 50 mm/min

の塗工速度で浸漬塗工を行ない、 80°C で30分熱風乾燥させ、 $2.0 \mu\text{m}$ の保護層5を形成した。このようにして作成した電子写真感光体を第6図に示すような第5図の負極性帯電器12を正極性帯電器12Aに、負極性トナーを有する現像器14を正極性トナーを有する現像器14Aに、正極性帯電器16を負極性帯電器16Aに変更した反転現像方式の電子写真複写機を用いて、実施例1と同様に電位特性、画像特性を評価した。その結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、 $25^\circ\text{C}/55\% \text{RH}$ 、 $10^\circ\text{C}/20\% \text{RH}$ 、 $30^\circ\text{C}/80\% \text{RH}$ において、電位特性、画像特性に優れた電子写真感光体が得られた。

(実施例3)

第3図に、実施例1の導電層と感光層の間に中間層を有する負帯電機能分離型電子写真感光体の構成を示す。

第3図において、1は支持体、2は導電層、6は中間層、3は電荷発生層、4は電荷輸送層であ

る。

中間層6を前記導電層と感光層の間に設けることによって、少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層上に直接感光層を設けた場合に感光材料が核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカに起因する微細孔に埋没したり、突起によって感光層が不均一な層になったり、感光材料との相互作用等による電子写真特性への影響をなくし、より高信頼性、高寿命性を有する電子写真感光体を得ることができる。中間層6に用いられる材料としては、ポリビニールアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、でんぷん、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等があるが、ポリアミド樹脂が最適であった。ポリアミド樹脂の中でも接着層としての特性、作業性を考慮すると、アルコール可溶性の共重合ポリアミド樹脂が望ましく、その膜厚は $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲が望ましい。まず、実施例1で得られた核部と核部から異なる4軸方向に

伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ8重量部、
 TiO₂系導電剤(三菱金属株式会社製商品名;
 W-10)2重量部、アクリル樹脂(三菱レイヨン
 株式会社製商品名:ダイナールHR-124)
 /メラミン樹脂(大日本インキ株式会社製商品
 名:スーパーベッカミンL121)=3/2の混
 合バインダー樹脂3重量部をキシレン/シクロヘ
 キサン/ｎ-ブタノール=1/1/2の混合溶
 媒10重量部をボールミルの中に入れ、15時間
 分散させ、均一な分散状態の塗液を作成し、塗液
 中のゴミ、異物を除く為に、5μmのフィルター
 を用いて加圧ろ過を行なった。この塗液をトリク
 レンを用いた超音波洗浄を行ない、表面のゴミ、
 汚れを取り除いたφ60×338mmのレゾールク
 イブのフェノール樹脂型ドラム支持体1上に60
 mm/minの塗工速度で浸漬塗工を行ない、140℃
 で90分硬化させ、20μmの導電層2を形成した。
 次に、ポリアミド樹脂(東レ株式会社製商品名:
 アラミンCM8000)1重量部をメタノール9
 重量部に溶解させた塗液を作成し、塗液中のゴミ、

は電荷輸送層である。

核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結
 晶の酸化亜鉛ホイスカを分散させるバインダー樹
 脂としては、分散性に優れていること、導電性支
 持体上に形成する感光層、保護層の塗液中の溶剤
 や層形成時の熱に侵されないなどの条件を満たす
 必要があり、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、
 ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アクリル
 メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂
 が好ましい。導電性支持体の体積固有抵抗は10⁸
 Ω・cm以下、好ましくは10⁴Ω・cmが好ましく、
 作業性等も考慮すると、導電性支持体中の含有量
 は10~90wt%、好ましくは20~50wt%
 が適している。なお、Al、In等の化合物を添
 加してZnOを焼成するか、核部と核部から異な
 る4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ
 を加熱水中に分散させた液に、核部と核部から異
 なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイス
 カと酸化数が不飽和な塩化第1錳、臭化第1錳、
 三塩化アンチモン、三沃化アンチモン等をアルコ

異物を取り除く為に、1μmのフィルターを用い
 て加圧ろ過を行なった。この塗液を、導電層2を
 形成した支持体上に60mm/minの塗工速度で
 浸漬塗工を行ない、100℃で60分の熱風乾燥
 させ、0.2μm厚のポリアミド樹脂からなる中間
 層6を形成した。

次に、実施例1と同様の電荷発生層3と電荷輸
 送層4を形成した。このようにして得られた電子
 写真感光体について、実施例1と同様に電位特性、
 画像特性を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、25℃/55%RH、
 10℃/20%RH、30℃/80%RHにおい
 て、電位特性、画像特性に優れた電子写真感光体
 が得られた。

(実施例4)

第4図に、導電性支持体上に感光層を有する負
 帯電機能分離型電子写真感光体の構成を示す。

第4図において、7は少なくとも核部と核部か
 ら異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホ
 イスカを含む導電性支持体、3は電荷発生層、4

ール、塩酸、アセトンなどに溶解させた溶液を加
 えた後、ろ過乾燥することによって、容易に低抵
 抗の核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状
 結晶の酸化亜鉛ホイスカを得ることができるので
 導電性でない顔料を併用添加することも可能であ
 る。それらの例としては、酸化チタン、炭酸カル
 シウム、アルミナ、タルク、クレー等を挙げる
 ことができ、コストダウンに有効である。

また、従来のニッケル、銅、銀、アルミニウム
 等の金属粉体、カーボンブラックやAl、In、
 Sn、Sb等をドーブしたZnO、In、Sn等
 をドーブしたTiO₂、Sb、Nb等をドーブし
 たSnO₂、TiO₂等、あるいはこれらの混合物
 を併用添加すると、核部と核部から異なる4軸方
 向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカの間隙に
 充填され、より安定した導電性を有する導電性支
 持体を得られる。

まず、実施例1で得られた核部と核部から異な
 る4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカ
 をフェノール樹脂に添加量が25wt%になるように

添加して混練りし、内径56mm、外径60mm、長さ338mmの円筒状に成形して、導電性支持体7を得た。支持体としての強度、寸法安定性、表面平滑性、耐衝撃性などは十分満足していた。

このようにして得られた導電性支持体7について、トリクレンを用いた超音波洗浄を行ない、表面のゴミ、汚れを取り除いた後、実施例1と同様の電荷発生層3と電荷輸送層4を形成した。このようにして得られた電子写真感光体は、感光層との密着性が優れていた。次に、実施例1と同様に電位特性、画像特性を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、25℃/55%RH、10℃/20%RH、30℃/80%RHにおいて、電位特性、画像特性に優れた電子写真感光体を得られた。

(比較例1)

比較例として、実施例1の核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカの代わりに金属酸化物系導電剤を用いた。金属酸

結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、25℃/55%RH、30℃/80%RHでは、電位特性、画像特性に優れていたが、10℃/20%RHにおいて、局所的な残留電位の上昇によると思われる画像濃度の低下した部分が発生した。

(比較例2)

比較例として、実施例1の核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカの代わりに高分子電解質系導電剤を用いた。ポリビニルメチルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(ダウコーニング株式会社製商品名: ECR-34)10重量部、ポリビニルアルコール(日本合成化学工業株式会社製商品名: ゴーセノールAH-17)3重量部を蒸留水87重量部に溶解させた塗液を作成し、塗液中のゴミ、異物を取り除くために、1μmのフィルターを用いて加圧ろ過を行なった。この塗液をトリクレンを用いた超音波洗浄を行ない、表面のゴミ、汚れを取り除いたφ60×338mmのアルミニウム製ドラ

ム支持体1上に、70mm/minの塗工速度で浸漬塗工を行ない、100℃で60分の熱風乾燥させ、15μm厚の導電層2を形成した。この上に実施例1と同様の電荷発生層3、電荷輸送層4を形成した電子写真感光体について、実施例1と同様に電位特性、画像特性を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、25℃/55%RHでは、電位特性、画像特性に優れていたが、10℃/20%RHにおいて、残留電位の上昇とそれに伴う画像濃度の低下が発生し、30℃/80%RHにおいて、帯電電位の低下と白ベタ画像における黒ボチが発生した。

発明の効果

以上の説明から明らかなように本発明による電子写真感光体は、支持体と感光層の間に少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層を設けることによって、支持体の凹凸、キズ、欠陥等をカバーできる膜厚にしても核部と核部から異なる4軸方

向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを介して安定した導電性を有する導電層が得られ、かつ、導電性が電子伝導に基づくので、使用環境の変化に対しても安定した導電層が得られた。

また、プラスチックに少なくとも核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを充満することによって得られる導電性支持体は、支持体としての強度、寸法安定性、衝撃性等を十分に満足しており、金属製支持体の場合には必要な表面研磨を省略できるので安価な上、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶のホイスカを介して安定な導電性を有する導電性支持体を得られ、かつ、導電性が電子伝導に基づくので、使用環境の変化に対しても安定した導電層が得られた。

さらに、核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカを含む導電層と感光層の間に中間層を設けることによって、感光材料が核部と核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶の酸化亜鉛ホイスカに起因する微細孔に埋没

したり、突起によって感光層が不均一な層になったり、感光材料との相互作用等による電子写真特性への影響をなくし、より高信頼性、高寿命性を有する電子写真感光体を得ることができた。

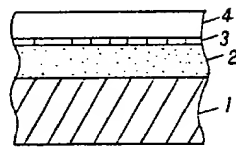
4、図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図、第4図は本発明の電子写真感光体の構成図、第5図、第6図は電子写真感光体の特性を測定する為の反転現像方式の複写機の概略図である。

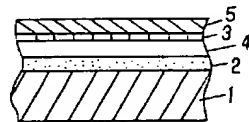
1……支持体、2……導電層、3……電荷発生層、4……電荷輸送層、5……保護層、6……中間層、7……導電性支持体、11……電子写真感光体、12……負極性帯電器、12A……正極性帯電器、13……露光光源、14……負極性トナーを有する現像器、14A……正極性トナーを有する現像器、15……転写ガイド、16……正極性帯電器、16A……負極性帯電器、17……転写ベルト、18……クリーニングブレード、19……除電光源、20……定着器。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

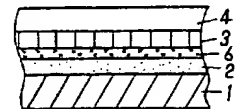
第1図



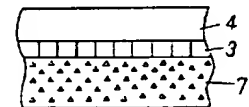
第2図



第3図



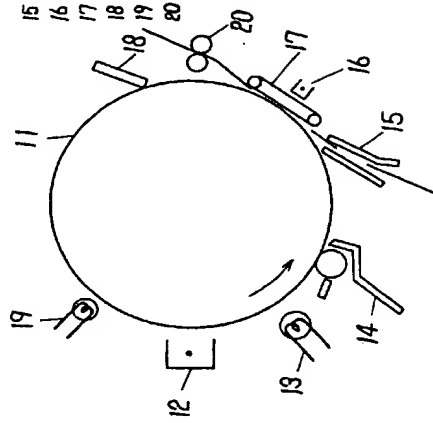
第4図



- 1 - 支持体
- 2 - 導電層
- 3 - 電荷発生層
- 4 - 電荷輸送層
- 5 - 保護層
- 6 - 中間層
- 7 - 導電性支持体

- 11...電子写真感光体
12...負極性帯電器
13...露光光源
14...負極性トナーを有する
現像器
15...転写ガイド
16...正極性帯電器
17...転写ベルト
18...クリニングブレード
19...除電光源
20...定着器

第5図



- 12A...正極性帯電器
14A...正極性トナーを有する現像器
16A...負極性帯電器

第6図

